

JP11330415 A

DIELECTRIC THIN FILM AND METHOD FOR FORMING THE SAME

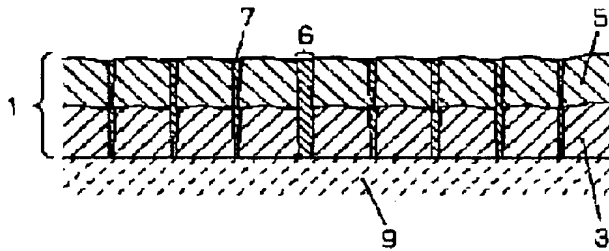
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

Inventor(s):UEDA MICHIHITO ;OTSUKA TAKASHI

Application No. 10133000 JP10133000 JP, Filed 19980515,A1 Published 19991130

Abstract: PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a dielectric thin film by which the prevention of decrease in capacity and reduction of leakages can be attained at the same time, and to provide a method for forming the same.

SOLUTION: After a first dielectric thin film 3 of barium strontium titanate(BST) for example has been formed, a first heat treatment is carried out. Furthermore, after a second dielectric thin film 5 of BST, for example, has been formed, a second thermal treatment is carried out. In this case, since grain boundary insulator is formed during or after elimination of carbon compound segregated at the grain boundary, no leakage path is formed. Therefore, a dielectric thin film, having a small leakage current and exhibiting a high breakdown voltage, can be realized. Also, a leakage suppressing layer can be embedded with respect to minute hollows.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-330415

(43) 公開日 平成11年(1999)11月30日

(51) Int.Cl.⁸
H 0 1 L 27/108
21/8242
H 0 1 B 3/12
H 0 1 G 4/33

識別記号

3 0 3

F I

H 0 1 L 27/10 6 5 1
H 0 1 B 3/12 3 0 3
H 0 1 G 4/06 1 0 2

審査請求 未請求 請求項の数14, O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-133000

(22) 出願日 平成10年(1998) 5 月15日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 上田 路人

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 大塚 隆

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

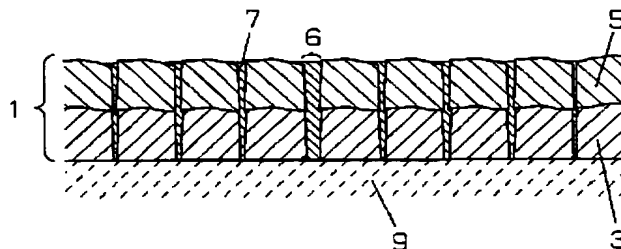
(54) 【発明の名称】 誘電体薄膜及びその形成方法

(57) 【要約】

【課題】 容量低下の防止とリーク低減を同時に達成することができる誘電体薄膜とその形成方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 例えばB S Tからなる第1の誘電体薄膜3を形成した後第1の熱処理を行い、さらに例えばB S Tからなる第2の誘電体薄膜5を形成した後第2の熱処理を行う。この時、粒界絶縁物形成が、粒界に偏析するカーボン化合物の除去中または除去後となるため、リークパスが形成されないため、リーク電流が小さく、絶縁耐圧の高い誘電体薄膜を実現できる。また、微小な空洞に対してはもリーク抑制層を埋め込むことが可能となる。

1 誘電体薄膜
3 第1の誘電体薄膜
5 第2の誘電体薄膜
7 絶縁物
9 電極



【特許請求の範囲】

【請求項 1】カーボンを含む多結晶誘電体薄膜から少なくとも一部の前記カーボンを除去した後、前記誘電体薄膜の粒界に絶縁物を形成したことを特徴とする誘電体薄膜。

【請求項 2】多結晶誘電体薄膜と粒界の絶縁物の少なくとも一方が、アルカリ土類金属を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の誘電体薄膜。

【請求項 3】多結晶誘電体薄膜と粒界の絶縁物の少なくとも一方が、Ba、Sr、Ti のいずれかを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の誘電体薄膜。

【請求項 4】多結晶誘電体薄膜と粒界の絶縁物の少なくとも一方が、チタン酸バリウム・ストロンチウムを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の誘電体薄膜。

【請求項 5】カーボンを含む第 1 の誘電体薄膜を形成した後に第 1 の熱処理を行う工程と、カーボンを含む第 2 の誘電体薄膜を形成した後に第 2 の熱処理を行う工程とを有する誘電体薄膜の形成方法。

【請求項 6】第 1 及び第 2 の誘電体薄膜がチタン酸バリウム・ストロンチウムであって、且つ前記誘電体薄膜中の $(Ba + Sr) / Ti$ 原子数比が前記第 1 の誘電体薄膜では 1 より大きく、前記第 2 の誘電体薄膜では 1 より小さいことを特徴とする請求項 5 に記載の誘電体薄膜の形成方法。

【請求項 7】第 1 及び第 2 の熱処理工程において、少なくとも $600^{\circ}C$ 以上の温度に加熱することを特徴とする請求項 6 に記載の誘電体薄膜の形成方法。

【請求項 8】第 1 及び第 2 の誘電体薄膜がチタン酸バリウム・ストロンチウムであって、且つ前記誘電体薄膜中の $(Ba + Sr) / Ti$ 原子数比が前記第 1 の誘電体薄膜では 1 より小さく、前記第 2 の誘電体薄膜では 1 より大きいことを特徴とする請求項 5 に記載の誘電体薄膜の形成方法。

【請求項 9】第 1 及び第 2 の熱処理工程において、少なくとも $800^{\circ}C$ 以上の温度に加熱することを特徴とする請求項 8 に記載の誘電体薄膜の形成方法。

【請求項 10】カーボンを含む誘電体薄膜を形成した後第 1 の熱処理を行う工程と、金属薄膜を形成した後第 2 の熱処理を行う工程とを有する誘電体薄膜の形成方法。

【請求項 11】誘電体薄膜がチタン酸バリウム・ストロンチウムであって、且つ前記誘電体薄膜中の $(Ba + Sr) / Ti$ 原子数比が 1 より大きいことを特徴とする請求項 10 に記載の誘電体薄膜の形成方法。

【請求項 12】金属薄膜が Ti であることを特徴とする請求項 11 に記載の誘電体薄膜の形成方法。

【請求項 13】第 2 の熱処理工程の後に、さらに第 3 の熱処理工程を含むことを特徴とする請求項 10 に記載の誘電体薄膜の形成方法。

【請求項 14】第 3 の熱処理工程が、酸化雰囲気中で行

われることを特徴とする請求項 13 に記載の誘電体薄膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、コンデンサや、半導体メモリの容量膜に用いられる誘電体薄膜とその形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】マルチメディア社会の進展にともない、そこで扱われるデジタル情報はますます大容量化し、半導体メモリについても、今後ますます大容量化が進展すると予想される。しかしながら、例えばダイナミックランダムアクセスメモリ（以下、DRAMと表記）においては、これら大容量化にともない、微細なセルを形成する必要がある一方で、各セルで確保する電荷容量は、ほぼ従来通りの値（およそ $30 fF$ ）を確保する必要がある。このため、近年、セルの容量膜に、例えば、チタン酸バリウム・ストロンチウム（以下、BSTと表記）など的高誘電率の材料を適用することにより容量を確保しようとする動きが盛んになってきた。

【0003】しかしながら、BSTは多結晶体であるため、リークパスが形成されて初期短絡不良により超LSIへの適用が可能なほど高い歩留が得られない。このような、BSTなどの多結晶強誘電体のリークを低減する従来技術の例としては、例えば特開平 8-31951号公報に記載の「強誘電体薄膜キャパシタ及びその製造方法」が挙げられる。

【0004】図 6 に、従来技術の誘電体薄膜の断面構造を示す。図 6 において、101 は Si 基板、102 は TiN、103 は Pt（白金）、104 は結晶 BST（チタン酸バリウム・ストロンチウム）を示している。また 105 はリーク抑制層であり、非晶質 STO（チタン酸ストロンチウム）などからなる。106 は空洞部であり、結晶 BST の結晶粒界に生じている。

【0005】以下、図 6 により、従来技術におけるリーク低減の作用を説明する。図 6 において、酸化したシリコン基板 101 の上に接着層として TiN 膜 102 をスパッタ法によって約 $50 nm$ 形成し、 $200 nm$ の膜厚の Pt 膜 103 をスパッタ法によって形成する。その後、BST 膜 104 を BST セラミックスのターゲット材を用いて O_2 / Ar 混合ガス中で約 $200 nm$ の膜厚に堆積する。その際、基板温度が約 $650^{\circ}C$ の状態で膜形成を行い、結晶化した BST 膜 104 を成長させる。これは、 $500^{\circ}C$ 以下で形成される非晶質 BST の比誘電率が約 30 と、結晶化した BST の比誘電率約 300 に比べて小さいためである。ここで、図 6 に示すように BST 膜 104 の結晶粒界の一部には空洞部 106 が発生している。この空洞部 106 に上部電極 Pt 膜をスパッタ法により形成する際、Pt が侵入し上部電極と下部電極が短絡する。そこで、リーク抑制層 105 として約

400℃の基板温度で非晶質のSTO膜を約10nm以下の膜厚でBST膜104上に形成し、その後Pt上部電極をスパッタ法により約200nm程形成することで、上下のPt電極の短絡を防ぐ効果が得られる。

【0006】この時、BST膜104は結晶化しており、その比誘電率は約300であったが、リーク抑制層105である非晶質STOの比誘電率は約20と小さい。そのため、この積層構造では静電容量はBST膜104の単層構造に比べて約25%減少する。しかしながら、この多層化によって膜のリーク電流は約2桁程度改善することができ、かつ、BST膜104の空洞によると思われる初期絶縁破壊率は著しく減少するのでキャパシタの歩止りがより改善する。

【0007】しかしながら、上記のリーク低減手段では、リークを抑制するのに非晶質のSTOを用いていたため、キャパシタの全体的な静電容量が減少してしまう。これに対し従来技術例には、さらに熱処理を加えSTOを結晶化させたり、さらにSTOの代わりにBSTによりリーク抑制層を形成することでこれら容量減少を抑制することについても言及している。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このようなリーク抑制層の結晶化のために再度熱処理を加えた場合、短絡は生じないものの、リーク低減の効果が低下するという課題があることを本発明者らは見出した。

【0009】以下、図7を用い、結晶化のための高温熱処理の際にリークが増加する機構を説明する。なお、図7において、図6と同一のものには同一番号を附記し説明を省略する。図7において、111はカーボン化合物、113は気相カーボン化合物、121は残留化合物であり、カーボン化合物111が熱分解し、気相カーボン化合物113を脱離した後の残留物である。

【0010】スパッタ成膜に用いられるターゲット中には、ターゲット作製の工程上、多量のカーボンが含有されるため、これを用いて成膜したBST膜104中にも多量のカーボンが残留する。これら残留カーボンはBST成膜中の酸素雰囲気により酸化され、例えばBaCO_xやSrCO_xなどの化合物としてや、さらに不安定な酸化水素化炭化バリウム、酸化水素化炭化ストロンチウムとして粒界に多量に残留し、図7(a)に示すようにBSTの粒界にカーボン化合物111として偏析した状態となっている。

【0011】図7(b)はこのようなBST膜に熱処理を施した場合のカーボン化合物脱離の様子を示している。およそ600℃以上で分解が始まり、例えばBaOとCO_x、またはSrOとCO_xに分解され、図7(b)に示した気相カーボン化合物113としてCO₂やCOなどが排出され、同時に粒界には残留化合物121として、例えばBaOやSrOが残留する。この時、BSTの粒界には体積減少や凝集により空洞部や、明確な空洞

を形成しないまでも電流の流れやすい経路(リーク経路)が形成され、リーク電流の増加や絶縁耐圧の低下、最悪の場合には短絡を生じるようになる。

【0012】このようなリーク増加の機構は、例えば有機金属減圧化学気相成長法(以下MOCVD法と表記)やスパイン塗布で形成した多結晶誘電体薄膜においても同様であり、膜中にカーボンを含む多結晶誘電体薄膜に熱処理を施した場合、同様にリーク電流の増加や絶縁耐圧の低下を招くという課題を有している。

【0013】また、特に従来技術のようにスパッタによりリーク抑制層を形成する方法では、スパッタ法という成膜法の特性上、段差被覆性が悪く、従来技術例に示されたような、極めて微小な空洞にリーク抑制層を埋め込むことは困難であった。このため、短絡を生じるような大きい空洞については効果があるものの、小さな空洞に対しては、その内部までリーク抑制層を埋め込むことは難しいという課題を有していた。

【0014】以上のように、従来技術のリーク低減手段では、非晶質のリーク抑制層を用いた場合にはリーク低減の効果は大きいものの容量が低下し、容量を向上するためリーク抑制層を結晶化させるとリーク低減の効果が低下するという根本的な課題を有していた。

【0015】また、微小な空洞に対しては、リーク抑制層を埋め込むことが困難であり、短絡の抑制には効果があるものの、リーク低減には限界があった。

【0016】そこで本発明は上記の問題点に鑑み、容量低下の防止とリーク低減を同時に達成することができる誘電体薄膜とその形成方法を提供することを主たる目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】以上の課題を解決するため、第1の発明の誘電体薄膜は、カーボンを含む多結晶誘電体薄膜からカーボンを除去した後に、誘電体薄膜の粒界に絶縁物を形成することでリークを低減することを特徴とする。

【0018】また、第2の発明の誘電体薄膜の形成方法は、第1の誘電体薄膜を形成する工程と、その後の第1の熱処理工程と、第2の誘電体薄膜を形成する工程と、その後の第2の熱処理工程の、少なくとも4工程を含むことを特徴とする。

【0019】また、第3の発明の誘電体薄膜の形成方法は、誘電体薄膜を形成する工程と、その後の第1の熱処理工程と、金属薄膜を形成する工程と、その後の第2の熱処理工程の、少なくとも4工程を含むことを特徴とする。

【0020】

【発明の実施の形態】(実施の形態1)以下、本発明の実施の形態1における誘電体薄膜及びその形成方法について図面を参照しながら説明する。

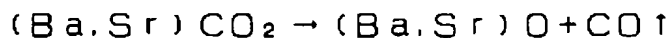
【0021】図1は本実施の形態の誘電体薄膜の断面構

造を示す図であり、図1において、1は容量膜を示している。また3は第1の誘電体薄膜であり、例えばBSTからなる。5は第2の誘電体薄膜であり、例えばBSTからなる。図1に示すように、容量膜1は第1の誘電体薄膜3と第2の誘電体薄膜5の2層を積層した構造を有する。6はリーク経路であり、例えば従来技術例にある成膜時に生成する空洞や、熱処理時に形成される電流が流れやすい経路である。7は絶縁物であり、例えばBSTからなり、粒界に存在する。9は電極であり、例えばPtからなる。

【0022】以下、図1により本実施の形態の誘電体薄膜でリークが低減される作用を説明する。容量膜1は多結晶体であり、第1の誘電体薄膜3と第2の誘電体薄膜5からなる。いずれの誘電体薄膜も、成膜後に例えば大気圧酸素雰囲気下で700℃、30分の熱処理を加えることで結晶化を促進し、比誘電率を300に向上している。しかしながら、この時、第1の誘電体薄膜3と第2の誘電体薄膜5のいずれも、粒界からカーボン化合物が脱離するために、リーク経路6が形成される。本実施の形態の誘電体薄膜はこのリーク経路6を例えばBSTからなる絶縁物7により埋め込んだ構造を有することが特徴である。そして、後述するように粒界に埋め込まれた絶縁物はカーボン除去中または除去後に結晶化するため、新たなリーク経路6を形成しない点が従来技術とは大きく異なる。

【0023】以下、図2に従い、本実施の形態の誘電体薄膜の形成方法を説明する。なお、図2において図1と同一のものには同一番号を附記し、説明を省略する。図2において、11はカーボン化合物であり、例えばBaやSrと炭素を含む化合物である。13は残留化合物であり、例えば酸化バリウムや酸化ストロンチウムからなる。また15はカーボン化合物である。以下、図2に従って順に誘電体薄膜形成方法を説明する。

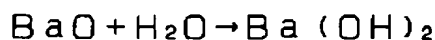
【0024】まず図2(a)に示すように、電極9上に、例えば、MOCVD法により第1の高誘電体膜3を15nmの厚さで形成する。なお、BSTのMOCVD法による成膜に関する技術としては、例えば(株)サイエンスフォーラム発行の「強誘電体薄膜メモリ」第3章



【0028】すなわち、BaとSrの比率が大きいBST膜に熱処理を施すとBaやSrの酸化物が粒界に発生し、残留化合物13を形成する。なお、残留化合物13であるBaOやSrOは非常に反応性が高い状態であり、高温の状態で熱処理炉から大気中へ取り出すと、空気中の水分や二酸化炭素と反応して、炭酸塩を形成する。この時の反応式は以下のように表される。

【0029】

【化2】



【0030】

II項の”Liquid Source MOCVD of Multi-Component Oxide Thin Films.”に詳細に説明されている。

【0025】例えば、β-ジケトン系有機金属錯体であるBa(DPM)₂、Sr(DPM)₂、TiO(DPM)₂をn-酢酸ブチルにそれぞれ0.1mol/Lの濃度で溶解して作成した液体材料を混合した後、昇温して気化し、例えばこれをArガスで搬送することで導入し、例えば圧力5Torr、酸素分圧25%の雰囲気下で、例えば600℃に基板を加熱することにより熱的に反応させることによりBSTを成膜し、第1の誘電体薄膜3を形成する。なお、この時、例えばBa(DPM)₂、Sr(DPM)₂、TiO(DPM)₂を含有するそれぞれの液体材料の混合比を例えば40:40:20に制御することで、BST膜中のBa:Sr:Ti原子比を28:28:44としている。第1の誘電体薄膜3は化学量論的組成比であるBa:Sr:Ti原子比である25:25:50に比べると、BaとSr(Aサイト)の比率が大きいため、余った原子はBST結晶粒界に偏析し、カーボン化合物11を形成する。カーボン化合物11は、X線回折解析や昇温脱離ガス質量分析による結果から、(Ba, Sr)CO_xに近い構造を有していると考えられる。

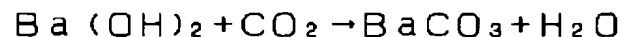
【0026】次に図2(b)に示すように、600℃以上、例えば700℃、30分、大気圧酸素雰囲気中で熱処理を行い、BSTの結晶化を促進する。なお、このとき粒界のカーボン化合物11は分解し、従来技術例で説明したような気相カーボン化合物を放出する。図3には一例として、BST膜を昇温した際に、膜から脱離する分子量28の分子、すなわちCOの脱離量を測定した結果を示している。分子量28の分子としてはN₂や、CO₂が分解して形成されたCOが考えられるが、他の分子量の脱離挙動との相関から、この場合はほとんどが膜から脱離したCOであることが確認されている。図3から、600℃以上で徐々にCOが脱離することが理解される。この時の脱離は次のような反応式で表される。

【0027】

【化1】



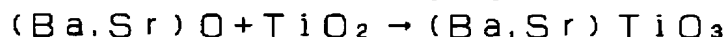
【化3】



【0031】なおSrについても同様である。しかしながら、上記のような反応は、取り出し温度が300℃以下の場合には進行せず、BaOやSrOがそのままの状態で存在することを、本発明者らは発見した。BaCO₃やSrCO₃は比較的安定な化合物であり、後述する粒界のBST形成反応に支障を生じるため、本発明者らは、例えば基板温度が100℃以下になってから取り出すようにしている。なお、第1段階の成膜後の熱処理後、空気暴露することなく第2段階の成膜へ移行するよ

うな装置構成とすれば、300℃以上の高温で基板を搬送しても、上記炭酸塩形成による粒界BST結晶化阻害の課題が解決できることは言うまでもない。

【0032】次に図2(c)に示すように、図2(a)の工程と同様にして、例えば、MOCVD法により第2の高誘電体膜5を15nmの厚さで形成する。なお、この時、例えばBa(DPM)₂、Sr(DPM)₂、TiO(DPM)₂を含有するそれぞれの液体材料の混合比を例えば30:30:40に制御することで、BST膜中のBa:Sr:Ti原子比を22:22:56としている。第2の誘電体薄膜5は化学量論的組成比に比べると、Ti(Bサイト)の比率が大きいため、余った原子はBST結晶粒界に偏析し、カーボン化合物15を形成する。カーボン化合物15は、X線回折解析からはどのような構造を有しているかを特定することはできなかった。



【0035】以上のような反応により、粒界にBSTが形成される。粒界のカーボン化合物中のカーボンが除去された後に粒界にBSTが形成されるため、従来技術のようなリークパスが形成されず、その結果、リーク電流が極めて小さく、かつ絶縁耐压の高い誘電体薄膜を形成することが可能である。例えば、本実施の形態のBST薄膜では、膜厚30nmの時、印加電圧を1V印加した状態で、 1×10^{-8} [Ω/cm²]以下の低いリーク電流を実現できた。また、粒界にBSTを形成することで、誘電体薄膜の比誘電率の低下は発生せず、小さい面積で大容量のキャパシタを形成することが可能である。

【0036】なお、上記の例では、誘電体薄膜中の(Ba+Sr)/Ti原子数比が第1の誘電体薄膜では1より大きく、第2の誘電体薄膜では1より小さい状態としたが、第1段階の成膜時にBサイト含有比を大きくし、第2段階の成膜時にAサイト含有比を大きくした場合(誘電体薄膜中の(Ba+Sr)/Ti原子数比が該第1の誘電体薄膜では1より小さく、該第2の誘電体薄膜では1より大きい場合)、第1段階成膜後の熱処理で形成される酸化チタンが安定な化合物であるため、第2段階成膜後の熱処理での粒界BST形成が進行しにくかった。しかしながら、第2段階成膜後の熱処理温度を高温にすることで、同様に粒界BST形成が可能であった。例えば、本実施の形態の場合、第2段階後の熱処理温度を800℃とすることで、粒界BSTが形成された。

【0037】以上のように、本発明の誘電体薄膜においては、誘電体薄膜を2段階で成膜し、第1段階ではAサイト元素の含有比を大きくすることで、BaやSrのカーボン化合物を偏析させ、これを熱処理することでカーボンを除去し、BSTの結晶化を促進しつつ、反応に対して活性な酸化バリウムや酸化ストロンチウムを粒界に形成させた後、第2段階では、Bサイト元素の含有比を大きくすることで、Tiのカーボン化合物を偏析させ、これを熱処理することでカーボンを除去し、同時に第1

た。しかしながら昇温脱離ガス質量分析や二次イオン質量分析による結果からは、第1の高誘電体膜3と同様にカーボンの存在が認められ、カーボンを含有する何らかのTi化合物の形で存在していると考えられる。

【0033】次に図2(d)に示すように、例えば700℃、30分、大気圧酸素雰囲気中で熱処理を行い、BSTの結晶化を促進する。なお、このとき粒界のカーボン化合物13は分解し、気相カーボン化合物を放出することにより、TiO_xで表されるチタン化合物を形成しかかるが、高温状態であるため主として粒界を拡散し、工程(b)で形成された活性な残留化合物13であるBaOやSrOと反応する。この時の反応式は以下のように表される。

【0034】

【化4】

段階で形成した酸化バリウムや酸化ストロンチウムと反応することで、粒界にBSTを結晶化させることができるものである。粒界のBST形成は、粒界に偏析するカーボン化合物の除去中または除去後であるため、従来技術のようにリークパスが形成されず、リーク電流が小さく、絶縁耐压の高い誘電体薄膜を形成可能である。本発明の誘電体薄膜は、例えばDRAMの容量膜にこれを用いた場合、リーク電流が小さいため、例えばDRAMのリフレッシュ動作の間隔を長くすることができ、消費電力を小さくすることが可能である。また、容量の大きいキャパシタを形成できるため、小さい面積で電荷情報を蓄積することが可能であり、DRAMチップの小型化を実現でき、高集積化、低コスト化などに寄与すること大である。

【0038】なお、本実施の形態では、誘電体薄膜の適用例として、半導体メモリに適用した場合を示したが、例えば、コンデンサに適用しても、リークが小さく容量の大きいコンデンサを実現できることは言うまでもない。

【0039】また、本実施の形態では、誘電体薄膜の形成方法として、MOCVD法を用いた場合を記載したが、誘電体薄膜中にカーボンが残留する成膜法であれば、同様にリーク低減の効果をえられることは言うまでもない。

【0040】さらに、本実施の形態では、誘電体薄膜として、特にBSTの場合を説明したが、第1段階成膜後の熱処理で形成される残留化合物の状態が活性な材料であれば、同様の効果がえられることは言うまでもない。例えばアルカリ土類金属の例えば酸化物は、反応が活性であり、同様の機構でリーク低減が可能である。

【0041】また、本実施の形態では、熱処理として、大気圧酸素雰囲気中30分の場合を例として記載したが、例えばラピッド・サーマル・アニーリングなどの熱処理手段を用いても効果は同様であることは言うまでもない。

ない。

【0042】さらに、カーボン化合物分解・除去の効果は、酸素雰囲気中が最も効果的であったが、例えば窒素などの不活性ガス中や、真空中においても同様の効果が得られる。

【0043】（実施の形態2）以下、本発明の実施の形態2における誘電体薄膜及びその形成方法について図面を参照しながら説明する。

【0044】図4は本実施の形態の誘電体薄膜の断面構造を示す図であり、図4において、41は容量膜を示している。また43は誘電体薄膜であり、例えばBSTからなる。45はリーク経路であり、例えば従来技術例にある成膜時に生成する空洞や、熱処理時に形成される電流が流れやすい経路である。47は絶縁物であり、例えばBSTからなり、粒界に存在する。49は電極であり、例えばPtからなる。

【0045】本実施の形態の容量膜は、上記の実施の形態1の容量膜と異なり、1層の誘電体薄膜から構成されることを特徴とする。リーク低減の作用は、実施の形態1の容量膜と同様であり、リーク経路45を例えばBSTからなる絶縁物47により埋め込んだ構造とすることで、リークの低減を図るものである。

【0046】次に図5に従い、本実施の形態の誘電体薄膜の形成方法を説明する。なお、図5において図4と同一のものには同一番号を附記し、説明を省略する。図5において、51はカーボン化合物であり、例えばBaやSrと炭素を含む化合物である。53は残留化合物であり、例えば酸化バリウムや酸化ストロンチウムからなる。55は金属層であり、例えばTiである。以下、図5に従って順に誘電体薄膜形成方法を説明する。

【0047】まず図5（a）に示すように、電極49上に、例えば、MOCVD法により高誘電体膜43を25nmの厚さで形成する。この時、実施の形態1と同様にして、例えばBa（DPM）₂、Sr（DPM）₂、TiO（DPM）₂を含有するそれぞれの液体材料の混合比を例えば40：40：20に制御することで、BST膜中のBa：Sr：Ti原子比を例えば28：28：44とすることで、BaとSr（Aサイト）の比率を大きくし（誘電体薄膜中の（Ba+Sr）/Ti原子数比が1より大きい）、化学量論的組成比から余った原子がBST結晶粒界に偏析することで、カーボン化合物51を形成する。カーボン化合物51は、X線回折解析や昇温脱離ガス質量分析による結果から、（Ba，Sr）CO_xに近い構造を有していると考えられる。

【0048】次に図5（b）に示すように、例えば700℃、30分、大気圧酸素雰囲気中で熱処理を行い、BSTの結晶化を促進する。なお、このとき粒界のカーボン化合物51は分解し、気相カーボン化合物を放出すると同時に、例えばBaやSrの酸化物を粒界に形成せしめ、残留化合物53を形成する。なお、残留化合物53

であるBaOやSrOは非常に反応性が高いため、実施の形態1と同様にして、例えば熱処理後は基板温度が100℃以下になってから取り出している。

【0049】次に図5（c）に示すように、例えば、スパッタ法により、チタンを5nmの厚さで堆積し、金属層55を形成する。

【0050】次に図5（d）に示すように、例えば圧力10mtorrの真空中で、700℃、30分の熱処理を行い、Tiをリフローさせる。この時、リフローしたTiは残留化合物53である酸化バリウムや酸化ストロンチウムと反応し、粒界にBST結晶を形成する。なお、Tiは例えば空気中に暴露されると表面に酸化チタンが形成され、これが安定であるために、リフローの効果を得られない場合がある。このため、本実施の形態では、図5（c）工程の金属膜成膜後、高真空を維持したまま昇温し、リフローを実施している。また、リフローの後、膜中、特に粒界に新しく形成されたBSTについては、酸素欠損が多いため、さらに酸素雰囲気中で熱処理をすることで、酸素欠損を減少させてもよい。

【0051】以上、本実施の形態の誘電体薄膜についても、実施の形態1と同様に、粒界のカーボン化合物中のカーボンが除去された後に粒界にBSTが形成されるため、リーク電流が極めて小さく、かつ絶縁耐圧の高い誘電体薄膜を形成することが可能であり、且つ粒界にBSTを形成することで、誘電体薄膜の比誘電率の低下が発生せず、小さい面積で大容量のキャパシタを形成することが可能である。

【0052】さらに、一度に成膜する誘電体薄膜の膜厚が厚いため、BSTの粒子サイズを実施の形態1の2段階成膜方式より大きくできるという効果があった。粒子サイズは高誘電体膜の比誘電率と強い相関があるため、例えば、実施の形態1の容量膜のグレインサイズはおおよそ15nmで、比誘電率が約150であったのに対し、本実施の形態の容量膜のグレインサイズは30nm程度であり、比誘電率は約200に向上した。

【0053】なお、本実施の形態においても、誘電体薄膜の形成方法として、MOCVD法を用いた場合を記載したが、誘電体薄膜中にカーボンが残留する成膜法であれば、同様にリーク低減の効果をえられることは実施の形態1と同様である。

【0054】

【発明の効果】以上、本発明の第1の発明の誘電体薄膜においては、粒界絶縁物のBST形成が、粒界に偏析するカーボン化合物の除去中または除去後であるため、従来技術のようにリークパスが形成されず、リーク電流が小さく、絶縁耐圧の高い誘電体薄膜を形成可能である。本発明の誘電体薄膜は、例えばDRAMの容量膜にこれを用いた場合、リーク電流が小さいため、例えばDRAMのリフレッシュ動作の間隔を長くすることができ、消費電力を小さくすることが可能である。また、容量の大

きいキャパシタを形成できるため、小さい面積で電荷情報を蓄積することが可能であり、DRAMチップの小型化を実現でき、高集積化、低コスト化などに寄与すること大である。

【0055】また、第2の発明の誘電体薄膜の形成方法は、誘電体薄膜を2段階で成膜し、第1段階ではAサイト元素の含有比を大きくすることで、BaやSrのカーボン化合物を偏析させ、これを熱処理することでカーボンを除去し、BSTの結晶化を促進しつつ、反応に対して活性な酸化バリウムや酸化ストロンチウムを粒界に形成させた後、第2段階では、Bサイト元素の含有比を大きくすることで、Tiのカーボン化合物を偏析させ、これを熱処理することでカーボンを除去し、同時に第1段階で形成した酸化バリウムや酸化ストロンチウムと反応することで、粒界にBSTを結晶化させることができるものである。

【0056】また、第3の発明の誘電体薄膜の形成方法は、第2の発明の誘電体薄膜の形成方法と同様に、粒界のカーボン化合物中のカーボンが除去された後に粒界にBSTが形成されるため、リーク電流が極めて小さく、かつ絶縁耐圧の高い誘電体薄膜を形成することが可能であり、さらに、一度に成膜する誘電体薄膜の膜厚が厚いため、BSTの粒子サイズを第2の発明の2段階成膜方

式より大きくでき、その結果比誘電率をさらに向上することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態1における誘電体薄膜の構造を示す断面図

【図2】本発明の実施の形態1における誘電体薄膜の形成工程断面図

【図3】本発明の実施の形態1における誘電体薄膜の形成方法の熱処理におけるCO脱離挙動を示す図

【図4】本発明の実施の形態2における誘電体薄膜の構造を示す断面図

【図5】本発明の実施の形態2における誘電体薄膜の形成工程断面図

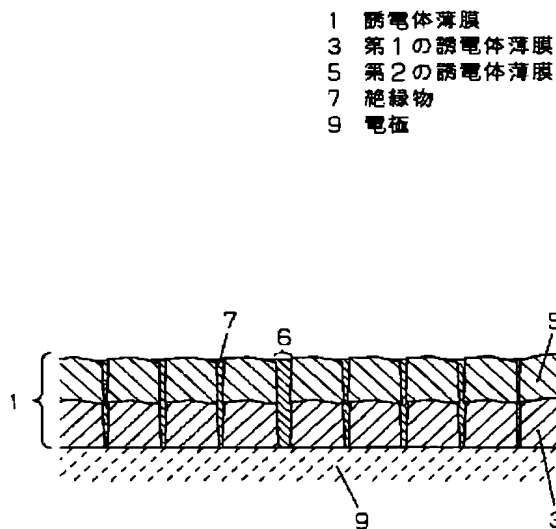
【図6】従来の誘電体薄膜の構造を示す断面図

【図7】従来の誘電体薄膜におけるリーク増加の原理を示す図

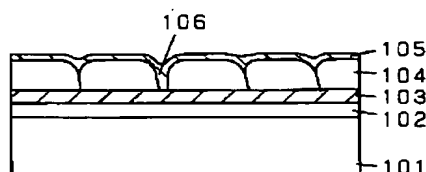
【符号の説明】

- 1 誘電体薄膜
- 3 第1の誘電体薄膜
- 5 第2の誘電体薄膜
- 7 絶縁物
- 9 電極

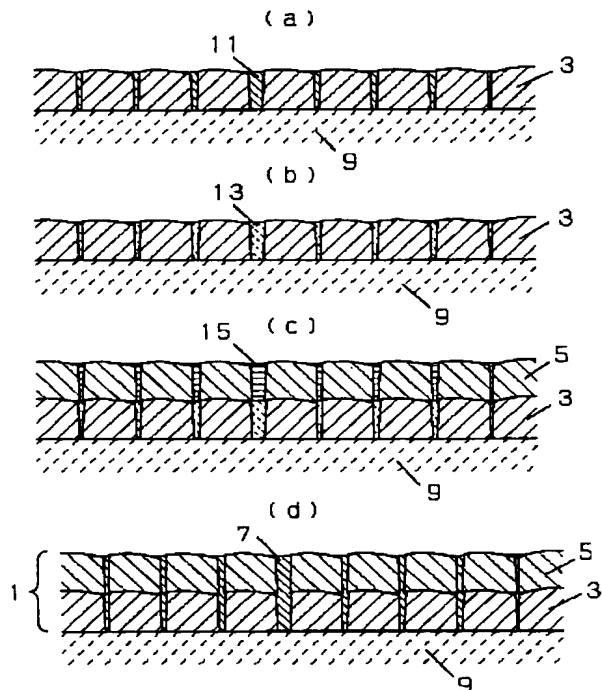
【図1】



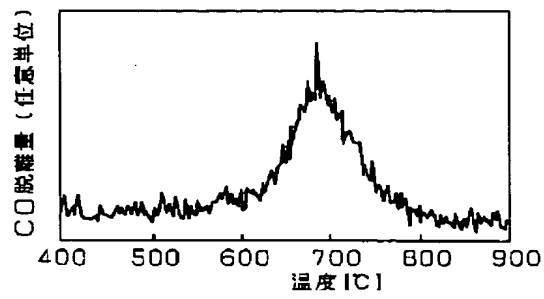
【図6】



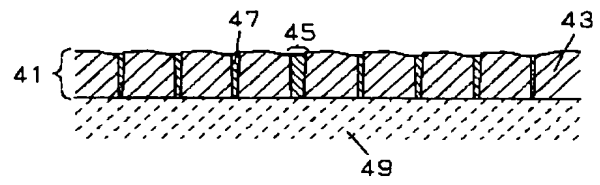
【図2】



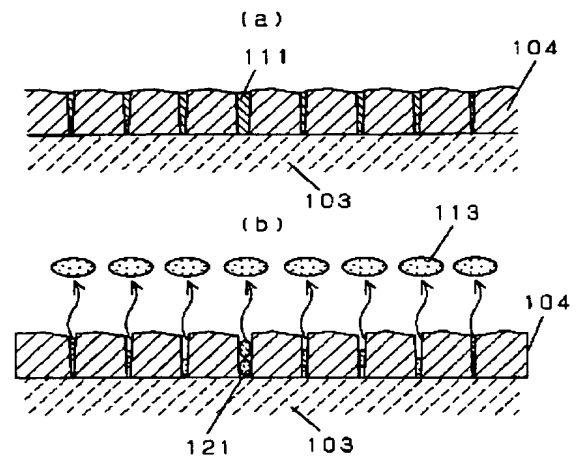
【図3】



【図4】



【図7】



【図5】

